

7-26-4



10/813,140

**ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT**  
A-1200 Wien, Dresdner Straße 87

Kanzleigebühr € 25,00  
Schriftengebühr € 91,00

Aktenzeichen A 1533/2001

Das Österreichische Patentamt bestätigt, dass

**die Firma Voest-Alpine Industrieanlagenbau GmbH & Co**  
**in A-4020 Linz, Turmstraße 44**  
**(Oberösterreich),**

am **27. September 2001** eine Patentanmeldung betreffend

**"Verfahren zur Reduktion von metallhaltigem, insbesondere**  
**eisenerzhaltigem, teilchenförmigem Material",**

überreicht hat und dass die beigeheftete Beschreibung samt Zeichnungen  
mit der ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten  
Beschreibung samt Zeichnungen übereinstimmt.

Österreichisches Patentamt  
Wien, am 30. März 2004

Der Präsident:

i. A.

**CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT**



**HRNCIR**  
Fachoberinspektor



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

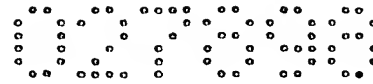


51 Int. Cl. :

# AT PATENTSCHRIFT

11 Nr.

- (73) Patentinhaber: Voest-Alpine Industrieanlagenbau GmbH & Co  
A-4020 Linz (AT)
- (54) Gegenstand : Verfahren zur Reduktion von metallhaltigem,  
insbesondere eisenerzhaltigem, teilchen-  
förmigem Material
- (61) Zusatz zu Patent Nr.
- (66) Umwandlung aus GM
- (62) Ausscheidung aus :
- (22) (21) Angemeldet am: 27. Sep. 2001
- (30) Priorität :
- (42) Beginn der Patentdauer :
- Längste mögliche Dauer :
- (45) Ausgegeben am :
- (72) Erfinder :
- (60) Abhängigkeit :
- 
- (56) Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht  
gezogen wurden:



Verfahren zur Reduktion von metallhaltigem, insbesondere eisenerzhaltigem, teilchenförmigem Material

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduktion von eisenerzhaltigem teilchenförmigem, insbesondere feinteilchenförmigem Material in einem mindestens zweistufigen Verfahren, wobei Reduktionsgas durch mindestens zwei in Serie hintereinandergeschaltete, von bewegtem teilchenförmigem Material gebildete Reaktionszonen geleitet wird und das teilchenförmige Material die Reaktionszonen in umgekehrter Reihenfolge zum Reduktionsgas durchsetzt, wobei das teilchenförmige Material in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone erhitzt und in der weiteren Reaktionszone bzw. den weiteren Reduktionszonen reduziert wird.

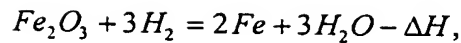
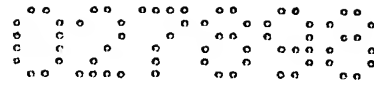
Ein Verfahren dieser Art ist aus der US-A - 5,082,251, der WO-A - 92/02458 und der EP-A - 0 571 358 bekannt. Gemäß der US-A - 5,082,251 wird eisenreiches Feinerz in einem System von in Serie angeordneten Wirbelschichtreaktoren mit Hilfe von Reduktionsgas unter erhöhtem Druck reduziert. Das so erzeugte Eisenpulver wird anschließend einer Heiß- oder Kaltbrikettierung unterworfen.

Das Reduktionsgas wird durch katalytische Reformierung von entschwefeltem und vorgewärmtem Erdgas mit überhitztem Wasserdampf in einem konventionellen Reformierofen erzeugt. Das reformierte Gas wird sodann in einem Wärmetauscher gekühlt und nachfolgend wird durch CO-Konvertierung mit Hilfe eines Eisenoxid-Katalysators der H<sub>2</sub>-Anteil im Reduktionsgas erhöht. Anschließend wird das dabei entstehende sowie das vom Reformier stammende CO<sub>2</sub> in einem CO<sub>2</sub>-Wäscher entfernt.

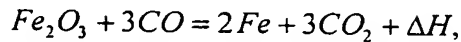
Dieses Gas wird mit dem nur teilweise verbrauchten Reduktionsgas (Topgas) vermischt, erhitzt und in drei Stufen (drei Wirbelschichtreaktoren) im Gegenstrom das Feinerz reduziert.

Der Fluß des Erzes beginnt mit einer Trocknung und einer anschließenden Siebung. Sodann gelangt das Erz in einen Vorwärmreaktor, in dem Erdgas verbrannt wird. In drei folgenden Reaktoren wird das Feinerz unter erhöhtem Druck reduziert.

Aus der EP-A - 0 571 358 ist es bekannt, die Reduktion von Feinerz nicht ausschließlich über die stark endotherme Reaktion mit H<sub>2</sub> gemäß



sondern zusätzlich über die Reaktion mit CO, gemäß

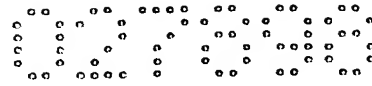


die exotherm ist, durchzuführen. Hierdurch gelingt es, die Betriebskosten, insbesondere die Energiekosten, beträchtlich zu senken.

Gemäß dem Stand der Technik kommt es bei der Direktreduktion aufgrund der Kinetik der bekannten Verfahren zur Magnetitbildung, u.zw. in einer stetig von außen nach innen wachsenden Schicht, die sich auf jedem Partikel bzw. Korn des eisenoxidhaltigen Materials bildet. Es hat sich in der Praxis gezeigt, daß die Magnetitbildung für die Direktreduktion mit Reduktionsgas hemmend ist. So gelingt es nur mehr mit erhöhtem Aufwand, eine mehr oder weniger vollständige Reduktion des eingesetzten eisenoxidhaltigen Materials zu erzielen.

Die Reaktionskinetik der Magnetitbildung wird durch die Zusammensetzung des Gases und des Feststoffes beeinflusst. Die Moleküle des Reduktionsgases müssen aus dem äußeren Gasstrom durch die adhärierende Gasgrenzschicht und durch die Makro- und Mikroporen zum Reaktionsort gelangen. Dort läuft der Sauerstoffabbau ab. Das oxidierte Gas gelangt auf dem gleichen Weg zurück. Das Erzkorn wird somit von außen nach innen reduziert. Dabei nimmt die Porosität zu, da der ausgebaute Sauerstoff Hohlräume hinterläßt und das ursprüngliche Volumen des Erzkornes kaum schrumpft. Die Reaktionsfront wandert von außen nach innen in das Erzkorn hinein. Die Konzentration des Reduktionsgases nimmt bei dichten Schichten von außen nach innen ab. Das Gas diffundiert zuerst von außen durch die bereits reduzierte Schale bis zur Reaktionsfront, wo es sich umsetzt und dann als Reaktionsprodukt zurückdiffundiert. Bei porösen Oberflächen läuft innerhalb der Reaktionsfront die Phasengrenzreaktion an den Wänden der Poren ab, während das Gas zugleich auch innerhalb diffundieren kann. Bei dichten Magnetitschichten an der Oberfläche des Erzkornes wird die Reaktionskinetik dadurch gehemmt, weil das Reduktionsgas an der Diffusion durch eben diese Schicht behindert wird und somit der Stoffaustausch des Reduktionsgases nicht wie bei porösen Erzkörnern erfolgen kann.

Die Ausbildung einer Magnetitschicht erfolgt sehr rasch, u.zw. umso schneller, je näher die Temperatur des eisenoxidhaltigen Materials bei der Grenztemperatur von etwa 580°C liegt. Laut Baur-Glaessner-Diagramm geschieht diese Ausbildung einer dichten Magnetitschicht



auf der Oberfläche eines Eisenerzkornes bei Kontakt mit dem Reduktionsgas vorwiegend bis zu einer Temperatur des Eisenerzes von 580°C. Bei einer Temperatur des Eisenerzes unter 400°C ist trotz Kontakt mit dem Reduktionsgas die Magnetitbildung verlangsamt, und daher werden weniger rasch dichte Magnetitschichten ausgebildet.

Um die vorhin erwähnte Magnetitbildung bzw. Mischungen aus Magnetit und metallischem Eisen in weiteren Reduktionsschritten in einen weitgehend metallischen Zustand zu überführen, sind längere Verweilzeiten in den oder der nachfolgenden Behandlungsstufe(n) oder höhere Feststoff- und/oder Gastemperaturen notwendig.

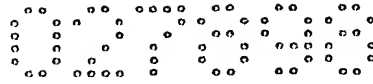
Durch diese Phänomene ergibt sich eine Reihe von Nachteilen:

- Bildung eines verstärkten Abriebes des Feststoffes durch längere Verweilzeiten in den nachfolgenden Reduktionsstufen,
- erhöhte Metallisierung dieses Abriebes und damit verstärkte Zusammenbackneigung dieses Materials,
- wesentliche Verschlechterung der Fluidisierungseigenschaften der aus diesem Material gebildeten Wirbelschichten,
- Bildung von Anbackungen in Zyklonen, Fallrohren (Diplegs) und Transportleitungen (Standpipes),
- dadurch Produkttransferprobleme,
- niedrige Metallisierung des Endproduktes.

Weiters sind mit diesem Erscheinen ein erhöhter Reduktionsbedarf, ein höherer Staubaustrag (und damit ein erhöhter Oxidverbrauch) und eine größere Menge von Abfall gegeben.

Insbesondere ist es notwendig, auch in den erstangeordneten Wirbelschichtzonen Reduktionsgas mit hohem Reduktionspotential zur Verfügung zu stellen.

Aus der WO-A-99/09220 ist es bekannt, zur Ausnutzung des Reduktionsgases sowohl hinsichtlich seines Reduktionspotentials als auch hinsichtlich seiner fühlbaren Wärme in der ersten Wirbelschichtzone eine Temperatur des eisenoxidhaltigen Materials entweder unter 400° C oder über 580°C oder eine Temperatur im Bereich von 400 bis 580°C einzustellen, wobei bei einer Temperatureinstellung auf unter 400°C der Temperaturbereich zwischen 400°C und 580°C in der in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials der ersten Wirbelschichtzone nachgeordneten Wirbelschichtzone innerhalb einer Zeitspanne von 10 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 5 Minuten, durchschritten wird, und wobei bei einer



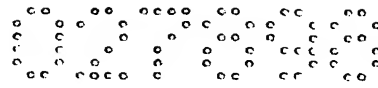
Temperatureinstellung auf über 580°C der Temperaturbereich zwischen 400°C und 580°C innerhalb einer Zeitspanne von maximal 10 Minuten, vorzugsweise 5 Minuten durchschritten wird, und wobei weiters bei einer Temperatureinstellung im Bereich von 400°C bis 580°C das eisenoxidhaltige Material in diesem Temperaturbereich maximal 10 Minuten, vorzugsweise 5 Minuten verweilt und unmittelbar nach Erreichen der gewünschten Temperatur in die nächstfolgende Wirbelschichtzone weitergeleitet wird.

Durch diese Maßnahmen gelingt es, die Magnetitschichtenbildung auf ein erträgliches Maß zu reduzieren.

Gemäß dem in der WO-A-99/09220 beschriebenen Verfahren wird der Übergang der Temperatur des eisenoxidhaltigen Materials beim Erhitzen von 400 auf 580°C in möglichst kurzer Zeit bewerkstelligt sowie ein Halten in diesem kritischen Temperaturbereich vermieden. Bei raschem Durchschreiten dieses Temperaturbereiches ist trotz eines Reduktionsgases mit hohem bzw. optimalen Reduktionspotential die Magnetitschichtbildung äußerst gering.

Die Erfindung bezweckt eine verfahrensmäßige Weiterentwicklung der aus der WO-A-99/09220 bekannten Erfindung dahingehend, daß das zur Reduktion bestimmte teilchenförmige Material schon in der ersten Reaktionszone auf eine möglichst hohe Vorwärmtemperatur erhitzt werden kann, wobei jedoch die Bildung von schwerreduzierbaren Phasen, wie Magnetit bei Eisenerz, weitestgehend, wenn nicht überhaupt zur Gänze, vermieden werden kann und die oben beschriebenen Nachteile solcher Phasen nicht auftreten können. Insbesondere soll eine Zeitlimitierung für die Vorwärmung vermieden werden, so daß der Materialumsatz je Zeiteinheit alleine durch das Reduzieren und nicht durch das Vorwärmen bestimmt wird.

Diese Aufgabe wird für Eisenerz erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zur Erzielung einer maximalen Vorwärmtemperatur das der ersten Reaktionszone zugefügte Reduktionsgas konditioniert wird, sodaß keine oder nahezu keine Reduktion stattfindet, jedoch eine Vorwärmtemperatur für das teilchenförmige Material im Grenzbereich des Beginns einer Reduktion erzielt wird, wobei entweder der Oxidationsgrad des Reduktionsgases erhöht oder die Temperatur des Reduktionsgases erniedrigt oder beide Maßnahmen gemeinsam durchgeführt werden und wobei in der für das Eisenerz zweiten Reaktorzone ein



Temperaturniveau von mindestens etwa 600°C, vorzugsweise im Bereich zwischen 600 und 700°C, insbesondere zwischen 620 und 660°C, eingestellt wird und das eisenoxidhaltige Material zu Wüstit reduziert wird.

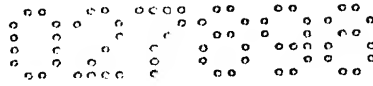
Gemäß einer bevorzugten Variante der Erfindung wird zur Erzielung einer maximalen Vorwärmtemperatur für zu reduzierendes teilchenförmiges Material das der ersten Reaktionszone zugefügte Reduktionsgas konditioniert, sodaß keine oder nahezu keine Reduktion stattfindet, jedoch eine Vorwärmtemperatur für das teilchenförmige Material im Grenzbereich des Beginns einer Reduktion erzielt wird, wobei entweder der Oxidationsgrad des Reduktionsgases erhöht oder die Temperatur des Reduktionsgases erniedrigt oder beide Maßnahmen gemeinsam durchgeführt werden und wobei in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone eine maximale Reduktionsgeschwindigkeit von 0,2 % Sauerstoffabbau pro Minute, vorzugsweise von 0,05 % Sauerstoffabbau pro Minute, eingehalten wird. Dieses Verfahren ist insbesondere für den Einsatz von Eisenerz geeignet.

Aus „Steel Times International“, März 2001, Seiten 20 und 22, ist es bekannt, die Bildung von Magnetit zu unterdrücken, indem die Reaktortemperatur des Vorwärmreaktors auf etwa 400°C gesenkt wird, u.zw. zwar durch Eindüsen von Wasser. Hierdurch wird zwar eine effiziente Verhinderung einer Magnetitbildung erzielt, jedoch auf Kosten der Vorwärmtemperatur, wodurch eine erhöhte Energiezufuhr zum Aufheizen des zu reduzierenden Materials in den für das teilchenförmige Material ersten Reduktionszone nachfolgenden Reaktionszonen erforderlich ist.

Erfindungsgemäß kann eine höhere Vorwärmtemperatur als gemäß dem Stand der Technik erzielt werden, die sogar so hoch sein kann, daß mittels des die Vorwärmung durchführenden Reduktionsgases – sofern unbehandelt – eine Reduktion stattfinden würde, die jedoch verhindert wird, indem der Oxidationsgrad des Reduktionsgases erhöht wird. Wesentlich ist erfindungsgemäß, daß das teilchenförmige Material auf eine Vorwärmtemperatur erwärmt wird, die im Grenzbereich des Beginns einer durch das Vorwärmgas verursachten Reduktion liegt.

Hierdurch wird eine längere Verweilzeit im für das teilchenförmige Material ersten Reaktor ermöglicht, wodurch der Materialfluß, d.h. die Durchsatzzeit durch diesen Reaktor, an das





anschließende Reduktionsverfahren anpaßbar ist. Es muß für das Reduktionsverfahren keine Rücksicht auf das Vorwärmen genommen werden.

Vorzugsweise erfolgt die Einstellung des Temperaturniveaus und des Oxidationsgrades unabhängig von frischem, für die Reduktion des teilchenförmigen Materials eingesetztem Reduktionsgas, d. h. unter Vermeidung einer Einflußnahme auf die chemische Zusammensetzung und die Temperatur des dem teilchenförmigen Material zur Endreduktion frisch zugefügten Reduktionsgases.

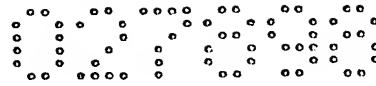
Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere für feinteilchenförmiges Material geeignet, u.zw. für Material mit einer Teilchengröße bis zu 12 mm, vorzugsweise bis 10 mm, entweder in Form von Monokorn oder in Form von Kornband.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt, daß in der ersten Reaktionszone ein Temperaturniveau zwischen 350° und 550° C, vorzugsweise zwischen 400 und 470° C, eingestellt wird.

Durch die erfindungsgemäß erzielte hohe Vorwärmtemperatur ist es möglich, daß in der für das teilchenförmige Material zweiten Reaktionszone bzw. in gegebenenfalls vorhandenen weiteren Reaktionszonen ein gegenüber dem unbeeinflußtem Wärmetausch abgesenktes Temperaturniveau eingestellt wird.

Vorteilhaft erfolgt das Einstellen des Temperaturniveaus in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone durch das Eindüsen von H<sub>2</sub>O in flüssiger und/oder dampfförmiger Form in diese Reaktionszone und/oder in das dieser Reaktionszone zugeführte Reduktionsgas.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Einstellung des Temperaturniveaus in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone durch Zumischen von Kaltgas in diese Reaktionszone und/oder in das dieser Reaktionszone zugeführte Reduktionsgas, wie durch Zumischen von kaltem CO<sub>2</sub> und/oder kaltem Reduktionsgas.



Eine weitere zweckmäßige Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß das Einstellen des Oxidationsgrades des Reduktionsgases in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone durch Zuführen von dampfförmigem und/oder flüssigem  $H_2O$  in diese Reaktionszone und/oder in das dieser Reaktionszone zugeführte Reduktionsgas erfolgt.

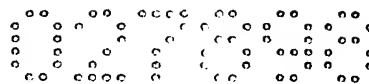
Das Einstellen des Oxidationsgrades des Reduktionsgases in der für das teilchenförmige Material ersten Reduktionszone kann jedoch auch durch Eindüsen von  $CO_2$  und/oder von  $CO_2/H_2O$  Gemischen in diese Reaktionszone und/oder in das dieser Reaktionszone zugeführte Reduktionsgas erfolgen.

Durch die Erfindung kann in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone eine durchschnittliche Verweilzeit für das teilchenförmige Material bis zu 40 Minuten, vorzugsweise bis zu 30 Minuten, eingehalten werden und in der für das Eisenerz letzten Reaktionszone ein Temperaturniveau zwischen 760 und 850°C, vorzugsweise im Bereich von 770 und 800°C, eingestellt werden. Durch letztere Maßnahmen ist „sticking“ – ein Zusammenbacken der in der Wirbelschicht verweilenden Teilchen bei einer Eisenerzreduktion von Eisenschwamm – vermeidbar.

Die Erfindung wird zweckmäßig durch eine oder mehrere der folgenden Maßnahmen verwirklicht:

- durch Variation des Oxidationsgrades des frischen Reduktionsgases,
- durch Einstellung der Temperatur des Reduktionsgases,
- durch Einstellung der Verweilzeit in den für das Eisenerz der zweiten Reaktionszone folgenden Reaktionszonen,
- durch Einstellung der spezifischen Reduktionsgasmenge,
- durch Einstellung der Zusammensetzung des Reduktionsgases, insbesondere durch Variation des Methananteiles und/oder Inertgasanteiles im Reduktionsgas.

Vorzugsweise wird das aus der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone in Fließrichtung des Materials nachgeordneten Reaktionszone austretende Reduktionsgas nach Kühlung und Wäsche nur zum Teil in die erste Reaktionszone eingeleitet sowie zweckmäßig das aus der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone austretende Reduktionsgas zumindest teilweise in die erste Reaktionszone rezirkuliert.



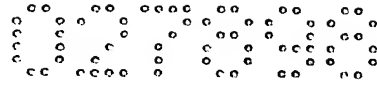
Erfindungsgemäß wird angestrebt, daß der CO-Gehalt des Reduktionsgases weniger als 20 % beträgt, vorzugsweise in einem Bereich zwischen 4 und 10 % liegt sowie daß in der für das teilchenförmige Eisenerz ersten Reaktionszone für das Reduktionsgas ein Dampf-Kohlenstoff-Verhältnis im Bereich von 2,5 bis 5, vorzugsweise im Bereich 2,5 bis 4, eingestellt wird.

Um bei einer Unterbrechung der Zufuhr von metallhaltigem teilchenförmigem Material eine Unterbrechung des Reduktionsverfahrens zu vermeiden, wird vorteilhaft die Temperatur in den Reaktionszonen abgekühlt, vorzugsweise durch Regelung der Temperatur des Reduktionsgases und/oder durch  $H_2O$  – bzw.  $CO_2$  -Eindüsung.

Die Erfindung ist nachstehend anhand der Zeichnung näher erläutert, wobei Fig. 1 ein Verfahrensschema nach einer bevorzugten Ausführungsform veranschaulicht. Fig. 2 zeigt das Baur-Glaessner-Diagramm, in dem der Reduktionsverlauf ohne erfindungsgemäße Maßnahmen und mit erfindungsgemäßen Maßnahmen eingezeichnet ist. Die Fig. 3a und 3b veranschaulichen Reduktionsprozesse anhand eines Hämatitkornes.

Die Anlage gemäß Fig. 1 weist vier in Serie hintereinander geschaltete Wirbelschichtreaktoren 1 bis 4 auf, wobei eisenoxidhaltiges Material, wie Feinerz, über eine Erzzuleitung 5 dem ersten Wirbelschichtreaktor 1 zugeleitet wird, in dem eine Aufheizung auf eine vorbestimmte Temperatur stattfindet, wie später noch genauer ausgeführt wird. Anschließend wird das Feinerz, z.B. mit einer chemischen Zusammensetzung gemäß nachstehender Tabelle, von Wirbelschichtreaktor zu Wirbelschichtreaktor über Förderleitungen 6 geleitet, wobei sich innerhalb der Wirbelschichtreaktoren 1 bis 4 jeweils Wirbelschichtzonen ausbilden. Das fertig reduzierte Material (Eisenschwamm) wird in einer Brikettieranlage 7 heißbrikettiert. Erforderlichenfalls wird das reduzierte Eisen während der Brikettierung vor einer Reoxidation durch ein nicht dargestelltes Inertgas-System geschützt.

Chemische Analyse des Feinerzes (Gewichtsprozent)									
Fetot	$Fe_2O_3$	FeO	CaO	$SiO_2$	$Al_2O_3$	MgO	$TiO_2$	C	LOI
67,8	96,9	0,06	0,06	1,38	0,6	0,04	0,04	0,01	0,95



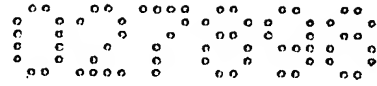
Vor Einleitung des Feinerzes in den ersten Wirbelschichtreaktor 1 wird es einer Erzvorbereitung, wie einer Trocknung und einem Sieben, unterzogen, die nicht näher dargestellt ist.

Reduktionsgas wird im Gegenstrom zum Erzdurchfluß von Wirbelschichtreaktor 4 zu Wirbelschichtreaktor 3 bis 1 geführt und als Topgas über eine Topgas-Ableitung 8 aus dem in Gasströmungsrichtung letzten Wirbelschichtreaktor 1 abgeleitet und in einem Naßwäscher 9 gekühlt und gewaschen.

Die Herstellung des Reduktionsgases erfolgt durch Reformieren von über die Leitung 11 zugeführtem und in einer Entschwefelungsanlage 12 entschwefeltem Erdgas in einem Reformer 10. Das aus Erdgas und Dampf gebildete, den Reformer 10 verlassende Gas besteht im wesentlichen aus  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$  und  $CO_2$ . Dieses reformierte Erdgas wird über die Reformgasleitung 13 einem oder mehreren Wärmetauschern 14 zugeleitet, in denen es auf 80 bis  $150^\circ C$  abgekühlt wird, wodurch Wasser aus dem Gas auskondensiert wird.

Die Reformgasleitung 13 mündet in die Topgas-Ableitung 8, nachdem das Topgas mittels eines Kompressors 15 verdichtet wurde. Das sich so bildende Mischgas wird durch einen  $CO_2$ -Wäscher 16 hindurchgeschickt und von  $CO_2$  sowie von  $H_2S$  befreit. Es steht nunmehr als Reduktionsgas zur Verfügung. Dieses Reduktionsgas wird über eine Reduktionsgaszuleitung 17 in einem dem  $CO_2$ -Wäscher 16 nachgeordneten Gaserhitzer 18 auf eine Reduktionsgastemperatur von etwa  $840^\circ C$  erhitzt und dem in Gasdurchflußrichtung ersten Wirbelschichtreaktor 4 zugeführt, wo es mit den Feinerzen zur Erzeugung von direktreduziertem Eisen reagiert. Die Wirbelschichtreaktoren 4 bis 1 sind in Serie geschaltet; das Reduktionsgas gelangt über die Verbindungsleitungen 19 von Wirbelschichtreaktor zu Wirbelschichtreaktor. Die Anzahl der Wirbelschichtreaktoren richtet sich nach dem Gegebenheiten, wie den Eigenschaften des Reduktionsgases, dem gewünschten Reduktionsgradienten etc. So könnte z.B. der strichliert dargestellte Wirbelschichtreaktor 3 in Fortfall kommen, so daß das Verfahren dreistufig abläuft.

Ein Teil des Topgases wird aus dem Gas-Kreislauf 8, 17, 19 ausgeschleust, um eine Anreicherung von Inertgasen, wie  $N_2$ , zu vermeiden. Das ausgeschleuste Topgas wird über eine Zweigleitung 20 dem Gaserhitzer 18 zur Erwärmung des Reduktionsgases zugeführt und



dort verbrannt. Eventuell fehlende Energie wird durch Erdgas, welches über die Zuleitung 21 zugeführt wird, ergänzt.

Die fühlbare Wärme des aus dem Reformer 10 austretenden reformierten Erdgases sowie der Reformerrrauchgase wird in einem Rekuperator 22 genutzt, um das Erdgas nach Durchlauf durch die Entschwefelungsanlage 12 vorzuwärmen, den für die Reformierung benötigten Dampf zu erzeugen sowie die dem Gaserhitzer 18 über die Leitung 23 zugeführte Verbrennungsluft sowie gegebenenfalls auch das Reduktionsgas vorzuwärmen. Die dem Reformer 10 über die Leitung 24 zugeführte Verbrennungsluft wird ebenfalls vorgewärmt.

Zur Vermeidung bzw. Minimierung einer Magnetitbildung wird gemäß einer ersten bevorzugten Variante das Reduktionsverfahren wie folgt durchgeführt:

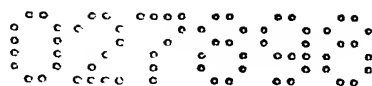
In dem Wirbelschichtreaktor 1 wird Eisenerz in der Menge von 110 t/h eingebracht. Das Eisenerz ist getrocknet und weist eine Temperatur von etwa 70°C auf.

Das über die Leitung 17 dem Wirbelschichtreaktor 4 zugeführte frische Reduktionsgas weist eine Temperatur von 840°C auf und es wird in einer Menge von 2.150 Nm<sup>3</sup>/t Erz zugeführt. Seine chemische Zusammensetzung ist in nachstehender Tabelle wiedergegeben.

	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Vol%	61	6	22	2,5	7	1,5

Die Temperatur dieses Reduktionsgases beträgt beim Eintritt in den zweiten Wirbelschichtreaktor 720°C und beim Eintritt in den Wirbelschichtreaktor 1 640°C. Aus diesem tritt es mit einer Temperatur von 450°C aus.

Im Wirbelschichtreaktor 1 wird das Eisenerz auf eine Temperatur von etwa 450°C vorgewärmt, was ohne bzw. nahezu ohne Magnetitbildung durch Erniedrigung des Reduktionspotentials des dem Wirbelschichtreaktor 1 zugeführten Reduktionsgases bzw. Erhöhung seines Oxidationsgrades möglich wird. Dies geschieht gemäß der Erfindung durch Eindüsen von Wasser, das eine Temperatur von 40°C aufweist. Es wird in einer Menge von 15 Nm<sup>3</sup>/h entweder direkt in den Wirbelschichtreaktor 1 eingebracht, u.zw. über die Leitung 25, oder über die Leitung 26 in die die Wirbelschichtreaktoren 2 und 1 verbindende Leitung



19 zugeführt. Hierdurch erfolgt eine Herabsetzung der Temperatur des Reduktionsgases um etwa 100°C sowie eine Minderung des Reduktionspotentials bzw. Erhöhung des Oxidationsgrades nach der Definition:

$$\text{Oxidationsreduktion} = \frac{\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}}{\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2}$$

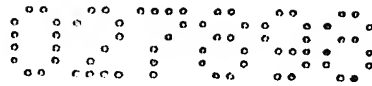
Eine Änderung der Zusammensetzung des Reduktionsgases bei Durchtritt durch den oberen Wirbelschichtreaktor 1 ergibt sich im wesentlichen nur durch die Wasserzugabe, da keine Reaktion stattfindet. Der Oxidationsgrad vor, bzw. nach der Wassereindüsung erhöht sich anteilmäßig um die eingedüste Wassermenge.

Das auf 450°C vorgewärmte Eisenerz wird im Wirbelschichtreaktor 2 teilreduziert und gelangt mit einer Temperatur von 640°C in den Wirbelschichtreaktor 3. Nach der Fertigreduktion im Wirbelschichtreaktor 4 weist es eine Metallisierung von 92,5 % auf.

Es hat sich gezeigt, daß durch die Wassereindüsung in den Wirbelschichtreaktor 1 eine Magnetitbildung wirkungsvoll verhindert werden konnte, obwohl die Vorwärmung des Eisenerzes auf eine Temperatur von 450°C erfolgte, bei welcher Temperatur das zum Erhitzen eingesetzte Reduktionsgas, das bei Einleitung in den Wirbelschichtreaktor 1, wie oben erwähnt, eine Temperatur von 640°C aufweist, eine Vorreduktion bewirken würde.

Durch die erfindungsgemäße Maßnahme gelingt es, das Reduktionspotential des teilverbauchten Reduktionsgases, das für die Aufheizung des Eisenerzes herangezogen wird, so weit zu reduzieren, daß eine Reduktion, wenn überhaupt, nicht stattfindet, u.zw. bei nahezu beliebiger Verweilzeit des Eisenerzes im Wirbelschichtreaktor 1. Es hat sich bei Versuchen herausgestellt, daß eine gewisse sehr geringe Vorreduktion stattfinden kann, die jedoch für eine Reduktion in den nachfolgenden Wirbelschichtreaktoren 2 bis 4 unschädlich ist. Eine solche Vorreaktion kann bis maximal 0,2 % Sauerstoffabbau/Minute stattfinden. Bei den meisten Erzen ergeben sich Reduktionsgeschwindigkeiten von < 0,05 % O<sub>2</sub>-Abbau pro Minute.

Erfindungsgemäß wird somit im Grenzbereich des Beginnens einer Reduktion vorgewärmt, wobei, und das ist wesentlich, die Temperatur des für die Vorwärmung herangezogenen



Reduktionsgases möglichst hoch gehalten wird, um erstens eine hohe Vorwärmtemperatur zu erzielen und zweitens ein hohes Temperaturniveau im Wirbelschichtreaktor 2, bei dem es – ohne Hemmung durch Magnetit - unmittelbar zur Wüstitbildung kommt, einstellen zu können. Diese soll bei der Reduktion von Eisenerz mindestens etwa 600°C, vorzugsweise 620 – 660°C, betragen.

Das Einstellen einer hohen Vorwärmtemperatur kann auch gemäß einer Variante der Erfindung durch Zuleiten eines Stroms von flüssigem CO<sub>2</sub> durch die Leitungen 25 und 26 erzielt werden, wobei das gemäß den oben angegebenen Ausführungsbeispielen zugeführte Wasser durch einen Strom von 50 Nm<sup>3</sup>/h CO<sub>2</sub> bei gleicher Wirkung ersetzt werden könnte. Es ist auch möglich, Gemische aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zur Konditionierung des Reduktionsgases einzusetzen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kommt es nicht auf einen Gegenstrom zwischen dem Vorwärmgas und dem vorzuwärmenden teilchenförmigen Material an, sondern es kann ein Wärmetausch auf verschiedene Art und Weise, z.B. auch im Kreuzstrom, stattfinden.

Aus Fig. 2, dem Baur-Glaessner-Diagramm, ist zu erkennen, dass es bei einem Reduktionsprozess ohne erfindungsgemäße Maßnahmen bereits im für das zu reduzierende Material ersten Wirbelschichtreaktor zu einer Magnetitbildung kommt. Dieser Prozess ist mit runden Punkten und einer strichlierten Linie veranschaulicht. (Das Baur-Glaessner-Diagramm ist als thermodynamisches Diagramm zu verstehen und daher unabhängig von der Reaktionskinetik und somit auch von der Vorgeschichte der Reduktion.)

Die geschwungen strichlierten Klammern im Baur-Glaessner-Diagramm, die mit 1 bis 4 bezeichnet sind, kennzeichnen den reduktionsgemäßen Verfahrensablauf nach dem Stand der Technik in den gleich nummerierten Reaktoren, also ohne erfindungsgemäße Maßnahmen; die Quadrate sowie die durchgehende Linie und die durchgehenden Klammern 1 bis 4 veranschaulichen das erfindungsgemäße Reduktionsverfahren, wie es in den gleich nummerierten Reaktoren 1 bis 4 stattfindet.

Aufgrund der erfindungsgemäßen Maßnahmen, beispielsweise einer Temperaturerniedrigung im Wirbelschichtreaktor 1 auf etwa 450° C, wird eine Magnetitbildung im Wirbelschichtreaktor 1 nahezu zur Gänze vermieden.

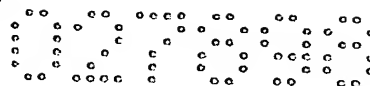
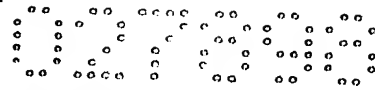


Fig. 3A zeigt in schematischer Weise die Magnetitbildung bei herkömmlicher Reduktion, wobei aus einem Hämatitkorn durch Niedrigtemperaturreduktion im Wirbelschichtreaktor 1 bei etwa 550° Celsius ein dichter Magnetit entsteht, aus dem durch die nachfolgende Reduktion bei hohen Temperaturen in den Wirbelschichtreaktoren 2,3 und 4 ein dichtes metallisches Eisen mit eingeschlossenem Wüstit und einer das Korn bedeckenden Randzone aus Magnetit gebildet wird. Demgegenüber ist in Fig. 3B die erfindungsgemäße Reduktion veranschaulicht, wobei im Wirbelschichtreaktor 1 bei einer Temperatur von etwa 450° C keine Reduktion stattfindet, sodass der im Wirbelschichtreaktor 1 eingesetzte Hämatit als solcher in den Wirbelschichtreaktor 2 gelangt. Hier erfolgt eine Hochtemperaturreduktion, ebenso wie in den anschließenden Wirbelschichtreaktoren 3 und 4, woraus ein hochporöser und nicht zu „sticking“ neigender Eisenschwamm resultiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert eine wesentliche Verbesserung der Energiebilanz, da durch die hohe Vorwärmung im Wirbelschichtreaktor 1, die bei 50°C oder auch darüber gegenüber dem bekannten Vorwärmverfahren liegen kann, eine Absenkung der Reduktionsgastemperatur in den für das teilchenförmige Material nachfolgenden Reaktoren, also in den Wirbelschichtreaktoren 2 bis 4, möglich ist, insbesondere kann die Reduktionsgastemperatur im für das teilchenförmige Material letzten Reaktor herabgesetzt werden, wodurch die Gefahr für „sticking“ des fertig reduzierten Materials, also des Eisenschwamms, in der Wirbelschicht ganz wesentlich herabgesetzt ist. Es ergibt sich auch eine Verbesserung des Fließverhaltens der Feinteile in den Transferlinien, da auch hier die „sticking“-Gefahr minimiert ist. Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist die Verringerung der Gefahr einer Hochtemperaturkorrosion (metal-dusting) bei der Gaserhitzung, beim Gastransport und der Gasverteilung.

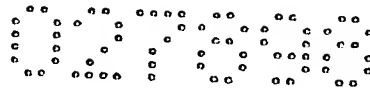
Ein weiterer wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß es mit einfachen Mitteln gelingt, ein Temperaturprofil in der gesamten Reaktorkaskade einzustellen, da lediglich die Wassermenge bzw. gegebenenfalls die CO<sub>2</sub>-Menge hierfür eingestellt werden muß. Im Unterschied dazu mußte bisher eine Gasmengenregelung vorgenommen werden, bei der auf die Leerrohrgeschwindigkeit durch laufende Druckänderungen der gesamte Kaskade reagiert werden mußte.





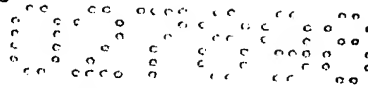
Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht nur für die Reduktion von Eisenerz von Vorteil, sondern auch für andere Metalloxide, wie z.B. Wolframoxid, Vanadiumoxid od.

Molybdänoxid, welche Metalle z.B. als Zusätze für die Hartmetallherstellung dienen.



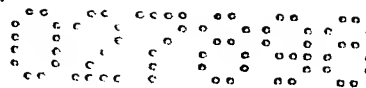
### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Reduktion von eisenerzhältigem teilchenförmigem, insbesondere feinteilchenförmigem Material in einem mindestens zweistufigen Verfahren, wobei Reduktionsgas durch mindestens zwei in Serie hintereinandergeschaltete, von bewegtem teilchenförmigem Material gebildete Reaktionszonen geleitet wird und das teilchenförmige Material die Reaktionszonen in umgekehrter Reihenfolge zum Reduktionsgas durchsetzt, wobei das teilchenförmige Material in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone erhitzt und in der weiteren Reaktionszone bzw. den weiteren Reduktionszonen reduziert wird, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung einer maximalen Vorwärmtemperatur das der ersten Reaktionszone zugefügte Reduktionsgas konditioniert wird, sodaß keine oder nahezu keine Reduktion stattfindet, jedoch eine Vorwärmtemperatur für das teilchenförmige Material im Grenzbereich des Beginnens einer Reduktion erzielt wird, wobei entweder der Oxidationsgrad des Reduktionsgases erhöht oder die Temperatur des Reduktionsgases erniedrigt oder beide Maßnahmen gemeinsam durchgeführt werden und wobei in der für das Eisenerz zweiten Reaktorzone ein Temperaturniveau von mindestens etwa 600°C, vorzugsweise im Bereich zwischen 600 und 700°C, insbesondere zwischen 620 und 660°C, eingestellt wird und das eisenoxidhaltige Material zu Wüstit reduziert wird.
2. Verfahren zur Reduktion von metallhaltigem teilchenförmigem, insbesondere feinteilchenförmigem Material in einem mindestens zweistufigen Verfahren, wobei Reduktionsgas durch mindestens zwei in Serie hintereinandergeschaltete, von bewegtem teilchenförmigem Material gebildete Reaktionszonen geleitet wird und das teilchenförmige Material die Reaktionszonen in umgekehrter Reihenfolge zum Reduktionsgas durchsetzt, wobei das teilchenförmige Material in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone erhitzt und in der weiteren Reaktionszone bzw. den weiteren Reduktionszonen reduziert wird, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung einer maximalen Vorwärmtemperatur das der ersten Reaktionszone zugefügte Reduktionsgas konditioniert wird, sodaß keine oder nahezu keine Reduktion stattfindet, jedoch eine Vorwärmtemperatur für das teilchenförmige Material im Grenzbereich des Beginnens einer Reduktion erzielt wird, wobei entweder der Oxidationsgrad des Reduktionsgases erhöht oder die Temperatur des Reduktionsgases erniedrigt oder beide Maßnahmen gemeinsam durchgeführt werden und wobei in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone eine maximale

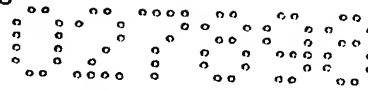


Reduktionsgeschwindigkeit von 0,2 % Sauerstoffabbau pro Minute, vorzugsweise von 0,05 % Sauerstoffabbau pro Minute, eingehalten wird.

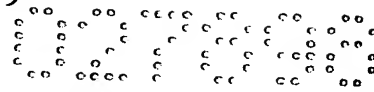
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als teilchenförmiges Material Eisenerz eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone mit Hilfe des Wärmeinhalts des Reduktionsgases ein Temperaturniveau für das teilchenförmige Material eingestellt wird, bei der eine Reduktion des teilchenförmigen Materials stattfinden würde, daß jedoch zur Vermeidung einer Reduktion bei diesem Temperaturniveau in dieser Reaktionszone der Oxidationsgrad des Reduktionsgases so weit erhöht wird, daß keine oder nahezu keine Reduktion stattfindet.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Einstellung des Temperaturniveaus und des Oxidationsgrades unabhängig von frischem, für die Reduktion des teilchenförmigen Materials eingesetztem Reduktionsgas, d. h. unter Vermeidung einer Einflußnahme auf die chemische Zusammensetzung und die Temperatur des dem teilchenförmigen Material zur Endreduktion frisch zugefügten Reduktionsgases erfolgt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß feinteilchenförmiges Material, insbesondere Material mit einer Teilchengröße bis zu 12 mm, vorzugsweise bis 10 mm, entweder in Form von Monokorn oder in Form von Kornband behandelt wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Reaktionszone ein Temperaturniveau zwischen 350° und 550° C, vorzugsweise zwischen 400 und 470° C, eingestellt wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in der für das teilchenförmige Material zweiten Reaktionszone bzw. in gegebenenfalls vorhandenen weiteren Reaktionszonen ein gegenüber dem unbeeinflussten Wärmetausch abgesenktes Temperaturniveau eingestellt wird.



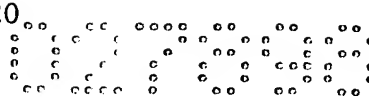
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Einstellen des Temperaturniveaus in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone durch das Eindüsen von  $H_2O$  in flüssiger und/oder dampfförmiger Form in diese Reaktionszone und/oder in das dieser Reaktionszone zugeführte Reduktionsgas erfolgt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Einstellung des Temperaturniveaus in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone durch Zumischen von Kaltgas in diese Reaktionszone und/oder in das dieser Reaktionszone zugeführte Reduktionsgas, wie durch Zumischen von kaltem  $CO_2$  und/oder kaltem Reduktionsgas, erfolgt.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, daß das Einstellen des Oxidationsgrades des Reduktionsgases in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone durch Zuführen von dampfförmigem und/oder flüssigem  $H_2O$  in diese Reaktionszone und/oder in das dieser Reaktionszone zugeführte Reduktionsgas erfolgt.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Einstellen des Oxidationsgrades des Reduktionsgases in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone durch Eindüsen von  $CO_2$  und/oder von  $CO_2/H_2O$  Gemischen in diese Reaktionszone und/oder in das dieser Reaktionszone zugeführte Reduktionsgas erfolgt.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone eine durchschnittliche Verweilzeit für das teilchenförmige Material von bis zu 40 min, vorzugsweise von bis zu 30 min, eingehalten wird.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 3 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß in der für das Eisenerz letzten Reaktionszone ein Temperaturniveau im Bereich zwischen 760 und 850°C, vorzugsweise im Bereich von 770 und 800°C, eingestellt wird.



15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 3 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß in der für das teilchenförmige Eisenerz zweiten Reaktionszone ein Oxidationsgrad zur unmittelbaren Wüstitbildung eingestellt wird, u.zw. durch eine oder mehrere folgender Maßnahmen:
- durch Variation des Oxidationsgrades des frischen Reduktionsgases,
  - durch Einstellung der Temperatur des Reduktionsgases,
  - durch Einstellung der Verweilzeit in den für das Eisenerz der zweiten Reaktionszone folgenden Reaktionszonen,
  - durch Einstellung der spezifischen Reduktionsgasmenge,
  - durch Einstellung der Zusammensetzung des Reduktionsgases, insbesondere durch Variation des Methananteiles und/oder Inertgasanteiles im Reduktionsgas.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das aus der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone in Fließrichtung des Materials nachgeordneten Reaktionszone austretende Reduktionsgas nach Kühlung und Wäsche nur zum Teil in die erste Reaktionszone eingeleitet wird.
17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das aus der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone austretende Reduktionsgas zumindest teilweise in die erste Reaktionszone rezirkuliert wird.
18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 3 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der CO-Gehalt des Reduktionsgases weniger als 20 % beträgt, vorzugsweise in einem Bereich zwischen 4 und 10 % liegt.
19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 3 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß in der für das teilchenförmige Eisenerz ersten Reaktionszone für das Reduktionsgas ein Dampf-Kohlenstoff-Verhältnis im Bereich von 2,5 bis 5, vorzugsweise im Bereich 2,5 bis 4, eingestellt wird.
20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Unterbrechung der Zufuhr von metallhaltigem teilchenförmigen



Material die Temperatur in den Reaktionszonen abgekühlt wird, vorzugsweise durch  
Regelung der Temperatur des Reduktionsgases und/oder durch H<sub>2</sub>O- bzw. CO<sub>2</sub>-Eindüsung.



### Zusammenfassung:

Bei einem Verfahren zur Reduktion von eisenerzhältigem teilchenförmigem Material in einem mindestens zweistufigen Verfahren wird Reduktionsgas durch mindestens zwei in Serie hintereinandergeschaltete, von bewegtem teilchenförmigem Material gebildete Reaktionszonen geleitet und das teilchenförmige Material durchsetzt die Reaktionszonen in umgekehrter Reihenfolge zum Reduktionsgas, wobei das teilchenförmige Material in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone erhitzt und in der weiteren Reaktionszone reduziert wird.

Um eine maximale Vorwärmtemperatur ohne Magnetitbildung zu erzielen, wird das der ersten Reaktionszone zugefügte Reduktionsgas konditioniert, sodaß keine oder nahezu keine Reduktion stattfindet, jedoch eine Vorwärmtemperatur für das teilchenförmige Material im Grenzbereich des Beginnens einer Reduktion erzielt wird, wobei entweder der Oxidationsgrad des Reduktionsgases erhöht oder die Temperatur des Reduktionsgases erniedrigt oder beide Maßnahmen gemeinsam durchgeführt werden und wobei in der für das Eisenerz zweiten Reaktorzone ein Temperaturniveau von mindestens etwa 600°C, vorzugsweise im Bereich zwischen 600 und 700°C, insbesondere zwischen 620 und 660°C, eingestellt wird und das eisenoxidhaltige Material zu Wüstit reduziert wird (Fig. 1).

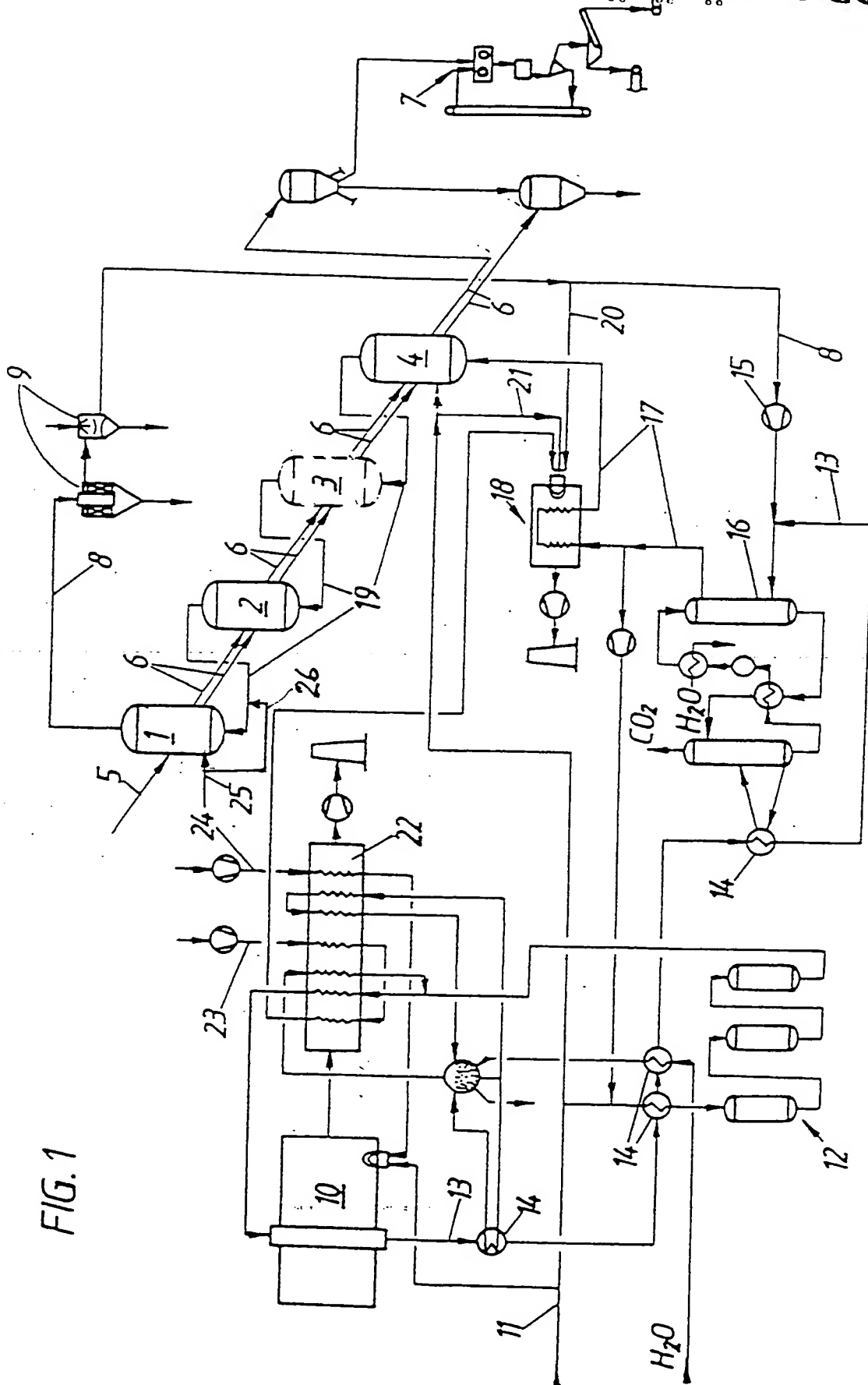


FIG. 1



FIG. 2

